

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09082323  
PUBLICATION DATE : 28-03-97

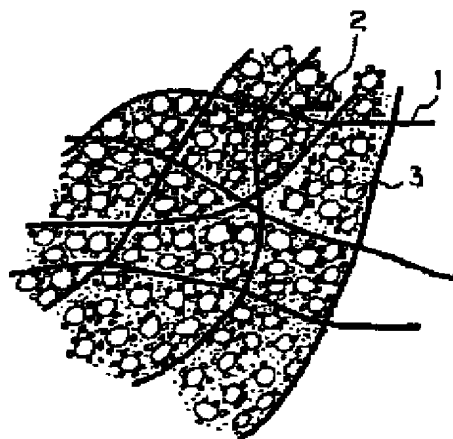
APPLICATION DATE : 18-09-95  
APPLICATION NUMBER : 07238433

APPLICANT : L TEC ASIA SERVICE:KK;

INVENTOR : OHASHI NOBUO;

INT.CL. : H01M 4/52 C23C 18/31 H01M 4/80  
H01M 10/30 // C23C 18/34 C23C 18/36

TITLE : NICKEL HYDROXIDE FOR BATTERY  
AND ALKALINE BATTERY USING IT



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the high rate charge/discharge capability and the utilization factor of an active material by previously treating the surface of nickel hydroxide, covering the surface with a stable metal in an alkaline aqueous solution, and giving conductivity and activity to the nickel hydroxide.

SOLUTION: Deposited metal is attached to the surface of powdery nickel hydroxide 3 with adequate gaps produced. Conductive powder 2 such as nickel powder for giving conductivity when the nickel hydroxide is used as an active material fills gaps between nickel hydroxide particles covered with deposited metal to give conductivity. The deposited metal attached to the surface effectively supplies electricity to the surface of the nickel hydroxide 3. By selecting the kind of metal, electrochemical characteristics can be given to the surface of the nickel hydroxide. When the surface of the nickel hydroxide is activated, then the nickel hydroxide is immersed in an electroless plating solution containing a metal salt having catalytic action, the surface of the nickel hydroxide particle is covered with deposited metal having catalytic action.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-82323

(43) 公開日 平成9年(1997)3月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/52			H 0 1 M 4/52	
C 2 3 C 18/31			C 2 3 C 18/31	A
H 0 1 M 4/80			H 0 1 M 4/80	C
10/30			10/30	Z
// C 2 3 C 18/34			C 2 3 C 18/34	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-238433

(22) 出願日 平成7年(1995)9月18日

(71) 出願人 595132636

株式会社エルテックアジアサービス  
神奈川県逗子市池子3丁目14番17号

(72) 発明者 荒瀬 圭介

神奈川県逗子市池子3丁目14番17号

(72) 発明者 大橋 信夫

東京都大田区南馬込4丁目18番21号

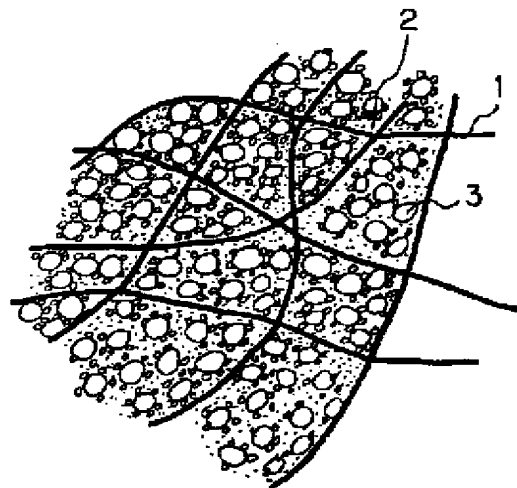
(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

(54) 【発明の名称】 電池用水酸化ニッケルおよびそれを用いたアルカリ電池

(57) 【要約】

【課題】 活物質である球状水酸化ニッケルの表面に、より効果的に電気を供給できるように、その表面の活性を高めた電池用水酸化ニッケルおよびそれを用いたアルカリ電池を提供する。

【解決手段】 球状水酸化ニッケルの表面に、アルカリ性水溶液中で安定な金属を付着させて導電性や活性を付与した、電池用水酸化ニッケルおよびそれを用いたアルカリ電池である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ性水溶液中で安定な金属で、表面が被覆された、アルカリ電池の正極活物質として使用する水酸化ニッケル。

【請求項2】 請求項1の水酸化ニッケルを、導電性多孔質基板の孔中に充填したアルカリ電池。

【請求項3】 アルカリ性水溶液中で安定な金属が、銅、ニッケル、コバルト、銀、金およびそれらの混合物よりなる、群から選ばれる、請求項1に記載の水酸化ニッケル。

【請求項4】 アルカリ性水溶液中で安定な金属が、白金族金属およびそれらの酸化物よりなる群から選ばれる、請求項1に記載の水酸化ニッケル。

【請求項5】 無電解メッキ法を用いて、アルカリ性水溶液中で安定な金属を、アルカリ電池の正極物質として使用する水酸化ニッケルの表面に析出、被覆させた、請求項1に記載の水酸化ニッケルを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術】本発明は、アルカリ電池の正極活物質として使用する水酸化ニッケルの改良、およびそれを用いたアルカリ電池ならびに改良水酸化ニッケルの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、アルカリ二次電池の正極活物質として水酸化ニッケルが使用されている。正極の製造には二種類あり、そのひとつは焼結法といわれる方法であり、焼結金属基板をニッケル塩水溶液に浸漬した後、更にアルカリ性水溶液中に浸漬する操作を繰り返して基板上に水酸化ニッケルを付着させるものである。もうひとつはペースト法と呼ばれる方法であり、直径数〜数十ミクロンの粒状の水酸化ニッケル、電子導電性粉末および結着剤等を混合してなるペーストを作り、それを孔径数十〜数百ミクロンのニッケル等よりなる多孔質導電性基板に、圧縮充填する方法である。各々特徴を持っているが、後者はより多量の水酸化ニッケルを収納できるために、電池の電気容量が大きいという長所を持っている。

【0003】上記水酸化ニッケルを練り込んだペーストを作る場合には、本来水酸化ニッケルは電子導電体でないために、電気絶縁体である高分子を主とする結着剤と混合したペースト内を、電気が伝導しない。このために、導電性ネットワークが疎である多孔質基板においては、充放電中に基板から活物質表面に電気が流れにくく集電能力が劣り、このままでは、水酸化ニッケルは活物質として作用しない。この問題を解決するために、ペーストの中にカーボン、ニッケル金属および酸化コバルト等の導電性粉末を10%程度混合して、ペーストに電気導電性を付与させる方法を講じている。この場合、結着剤の内部では導電性粉末同志の接触により、電子伝導で

電気が流れる。また、同時に導電性微粉末は、水酸化ニッケル粒子とも接触しているために基板より水酸化ニッケルに電子が運ばれて、水酸化ニッケルの表面で電解反応が起こる、と同時にイオン伝導により水酸化ニッケルの内部へ電気が運ばれて、水酸化ニッケル全体が活物質として作用する。粒状水酸化ニッケルおよび導電性粉末等が、多孔質導電性基板の間に充填された正極の部分断面を、説明的に図1に表わす。

【0004】ところで、近年、電池の電気容量をより向上させるために、水酸化ニッケルの粒子を球状に仕上げた微粒子を使用してペーストを作り、導電性多孔質基板の孔の中まで、より緻密に水酸化ニッケルの粒子を詰め込む方法が、開発されて実際に使用されている。この方法により、電池の電気容量は数十パーセント上昇した。しかし、水酸化ニッケルはほぼ球形であるために、相対的に表面積が小さくなり、ペーストに混合した導電性微粉末との接触も少なくなり、また水酸化ニッケル粒子の表面の電気化学反応活性が小さいために、水酸化ニッケル全体を活物質として十分に活用しきれない傾向がある。このために電池の電気容量は向上しても、電池の高電流充放電性や活物質の利用率が、犠牲になるというきらいがある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記欠点を改善するために、活物質である球状水酸化ニッケルの表面により、効果的に電気を供給できるように、その表面の活性を高め、さらにそれを用いたアルカリ電池を提供するものである。

## 【0006】

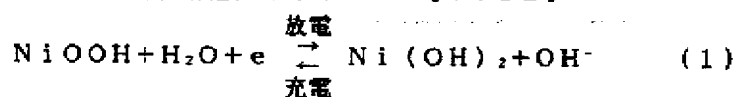
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明の方法は、水酸化ニッケルの表面を予め処理し、球状水酸化ニッケルの表面に、アルカリ性水溶液中で安定な金属を付着させて、導電性や活性を付与するものである。このようにすることで、水酸化ニッケルの粒子が互いに接触していれば、基板からまたは基板へ電流が流れ、充放電にともない水酸化ニッケルが効率よく反応し、活物質として十分機能を発揮することが可能となる。このため、従来の方法において、ペーストに導電性を付与するために添加していたカーボン、ニッケルおよび酸化コバルト等の導電性の粉末の添加量を大幅に減らすか、または全く無くすることが可能となり、その分を水酸化ニッケルに置換出来るので、より多くの水酸化ニッケルを基板空間に充填でき、電池容量を上げることができる。

【0007】更に、従来の方法では、水酸化ニッケル粒子と前記導電性粉末の間に十分に均一な電氣的接触が取れない欠点が改善されて、水酸化ニッケルの全表面で均一に反応が起こるために、高電流充放電性も向上する。更に、充放電を繰り返した後においても、水酸化ニッケル表面への電氣的接触はゆるむことなく、正極活物質で

ある水酸化ニッケルの充放電を容易にして、正極活物質の利用率高く保つ効果もある。また、付着させる金属として電気化学反応を促進する触媒作用のあるものを選べば反応が促進されて、同様に高電流充放電性が向上する。電池活物質に使用される水酸化ニッケルは、多くの場合純粋な形で使用されず、充放電中の体積変化を防止したり、利用率を向上させたりする目的で、亜鉛やコバルト等の水酸化物または酸化物を混在させる等の変成がされているが、本発明は、純粋な水酸化ニッケルばかりでなく、これらの変成が加えられた水酸化ニッケルも、なんら問題なく適用出来るものである。以下の説明においては、これらを総称して水酸化ニッケルと呼ぶことにする。また、一般に電池に使用される水酸化ニッケルは、直径数〜数十ミクロンの粒状体であり、それらを粒状水酸化ニッケルと総称することにする。本発明において、水酸化ニッケル表面に金属を析出させるために使用する方法には、いわゆる無電解メッキ法を適用する。本法に使用する無電解メッキ法には、一般的に使用されている方法が使用出来、酸性液とアルカリ性液があるが、本法の場合には、被メッキ物が水酸化物であるために、アルカリ性液を用いる方がより好ましいが、弱酸性で行われる酸性液も十分使用できる。

【0008】アルカリ性水溶液中で安定な金属としては、銅、ニッケル、コバルト、銀、金およびそれらの混合物よりなる群、または白金族金属およびそれらの酸化物よりなる群から選ばれる。ニッケル、コバルト、銅、金を析出させる場合には、絶縁体上に無電解メッキする場合に用いられる、いわゆる活性化処理を、粒状水酸化ニッケルの表面にしておく必要がある。通常の活性化処理は、第一錫塩の水溶液に粒状水酸化ニッケルを攪拌浸漬し、汚過後乾燥した後、パラジウム塩水溶液中に浸漬し、第一錫イオンの還元力により、パラジウムの微粒子を水酸化ニッケル粒子の表面に極く少量付着させて、活性化処理を施す方法を使用する。第一錫塩およびパラジウム塩は、酸性の水溶液でないと完全に溶解しないが、出来るだけpHは大きくしておき、かつ浸漬時間は短くして水酸化ニッケルの溶解を極力防止する。

【0009】このようにして、表面を活性化処理した粒状水酸化ニッケルを、無電解メッキ液に浸漬して表面に金属を析出させる。使用される無電解メッキ液には、通常使用される組成の溶液を使用することが出来る。処理時間が短いので、酸性の組成も使用できるが、アルカリ性の組成がより好ましい。還元剤には次亜リン酸ナトリウ



この状況は、メッキ中における水酸化ニッケル粒子表面の色を、観察していることにより、ある程度判断出来る。即ち、メッキが進むにつれて、緑色をしていた水酸化ニッケル表面が金属色または黒色に変色してゆく

ム、ヒドラジン、水素化ほう素化合物、ホルムアルデヒド等が使用される。この場合、活性化処理された水酸化ニッケル表面は、非常に活性なので、組成を構成する試薬を全部含む無電解メッキ液に浸漬すると、濃度によっては急激な反応が起こり、析出金属が不均一になってしまうこともある。その場合には、還元剤を含まない組成の水溶液を用意して設定温度に保ち、その中に粒状水酸化ニッケルを入れて攪拌分散させて後、還元剤を含む水溶液を徐々に加えてゆく方法をとると、表面に均一に金属を析出させることが出来る。還元剤を含む水溶液の添加量、速度により析出する金属の量および速度を調整できるので、希望する状態で反応を止めることが出来る。銀を析出させる場合は、水酸化ニッケル粒子の表面を予め前処理しておかなくとも、銀塩の水溶液に粒状水酸化ニッケルを加えて攪拌しつつ、還元剤を含む水溶液を添加してゆくことにより、粒子表面に銀を析出させることが出来る。銀塩としては、通常硝酸塩が使用される。また、還元剤としては、通常ホルムアルデヒド水溶液が使用されるが、それに限るものではない。

【0010】水酸化ニッケル粒子の表面に、ニッケル金属を析出させる場合に限り、通常ニッケル用無電解メッキ液よりニッケル化合物を除いた組成の水溶液中に、活性化処理した粒状水酸化ニッケルを入れて、攪拌するのみで、粒状水酸化ニッケルの表面自体が還元されて、ニッケル金属に変化するので、粒状水酸化ニッケルの表面をニッケルの微粒子で覆うことができる。このように、水溶液中で行われる無電解メッキは、析出する金属中には水溶液中に存在する空気、水酸基等の影響により、部分的に極く少量生成した酸化物または水酸化物が混入する場合もあるが、これらの不純物は、本発明における障害とはならない。

【0011】一般に、メッキ法を用いて被メッキ物を金属被覆する場合には、表面に析出物がまだらに分散して析出してきて、初期のころには被メッキ物の表面が露出しているが、次第に全表面に広がってゆき、最終的には全面がメッキ物で覆われるという過程を経るが、本発明においては、下記反応式(1)に示す反応が水酸化ニッケルの表面で起こらねばならぬため、外部と水、水酸基の出入が必要となる。このために、完全に水酸化ニッケルの表面がメッキ物により覆われてしまうことは、活性の低下を招き望ましくはない。水酸化ニッケルの表面が部分的ないし僅かに露出している状態が好ましい。

【0012】

で、その程度で調整出来る。

【0013】

【発明の実施の形態】図2は、これらの部分的に金属被覆された粒状水酸化ニッケルおよび導電性粉末等が、多

孔質導電性基板の間に充填された、正極の部分断面を説明的に表わしたものであり、水酸化ニッケルの表面には、析出金属が適当な間隙を持ちつつ付着している。実際の活性物質として使用する場合に、導電性を付与するために添加するニッケル、酸化コバルト等の導電性粉末は、析出金属で被覆された水酸化ニッケル粒子間を満たして導電性を持たせているが、表面に付着した析出金属が、効率よく粒状水酸化ニッケルの表面に電気を供給する。付着した析出金属が多い場合には、図3のように、導電性添加物を添加しないでも、金属で被覆された水酸化ニッケルの表面電導により、全体が十分導電体として働く。

【0014】さらに、被覆金属の種類を選択することにより、水酸化ニッケル粒子の表面に電気化学的活性を付与するためにも、使用することが出来る。この場合にはまず、水酸化ニッケルの表面を上記方法で活性化処理した後、上記反応式(1)に対して、触媒作用のある金属塩を含む無電解メッキ溶液に浸漬することにより、水酸化ニッケル粒子の表面に、触媒作用を持つ析出物を被覆することが出来る。この目的で使用される金属元素としては、白金、パラジウム、イリジウム等の白金族金属またはこれらの混合物が有効で、これらの元素は、上記反応式(1)で表わされる反応を、促進する効果がある。但し、白金族元素は、これらの金属イオンを含む無電解メッキ液から還元されて被覆析出物になる際に、完全に還元されずに一部酸化物を含む場合もあるが、これらの析出物も上記反応式(1)を促進する触媒作用は変わらないし、導電性も有している。

【0015】かかる処理をすることにより、水酸化ニッケルの表面での、電子の授受反応が容易に起こり、水酸化ニッケルの活物質としての性能が向上する。この目的で水酸化ニッケルの表面に析出被覆される金属または/および金属酸化物の量は、導電性のみを付与する前述の金属を被覆する場合に比較して、一般的に量は少なくても良い。次に、実施例により本発明を詳細に説明する。

#### 【0016】

【実施例1】塩化第一錫2.5グラムを、250ミリリットルの水に加えて攪拌しつつ、35%塩酸2.5ミリリットルを添加し、40℃で攪拌溶解する。その溶液中に、アルカリ電池の正極活物質に使用する粒状水酸化ニッケル51グラムを入れて、10分間攪拌した後、吸引濾過、洗浄した後、60℃の乾燥機中で乾燥し、塩化第一錫処理された粒状水酸化ニッケル(1)を用意する。塩化パラジウム0.1グラムを、水250ミリリットルに加え、攪拌しつつ35%塩酸0.75ミリリットルを添加し、40℃で約3時間攪拌溶解し、黄色水溶液が得られる。この溶液に先に用意した粒状水酸化ニッケル(1)を全量入れて、10分間攪拌した後、吸引濾過、洗浄した後、60℃の乾燥機中で乾燥し、活性化処理された粒状水酸化ニッケル(2)50.5グラムが得られ

た。

【0017】500ミリリットルの水に、硫酸ニッケル6水和物5グラム、クエン酸ナトリウム15グラム、水酸化ナトリウム2.5グラムおよび次亜リン酸ナトリウム7.5グラムを溶解して、ニッケル無電解メッキ液(3)を用意する。この溶液を50℃に加温しておいて、その中に前に用意された活性化処理された粒状水酸化ニッケル(2)の50グラムを加えて、40分間攪拌反応させた後、吸引濾過、洗浄した後、60℃の乾燥機中で十分乾燥した。得られた粒状水酸化ニッケルは黒色をしていた。走査顕微鏡およびEPMA分析の結果、水酸化ニッケル粒子の表面には、直径0.1~0.5ミクロンのニッケルの微粒子が、均一に付着している様子が観察された、(サンプル1)。

#### 【0018】

【実施例2】実施例1のニッケル無電解メッキ液(3)の代わりに、次の組成の水溶液を用意した。

水	500ミリリットル
塩化ニッケル6水和物	5グラム
クエン酸ナトリウム	25グラム
ヒドラジン	15グラム

メッキ液を95℃に保ちながら、実施例1と同様にして活性化処理した、粒状水酸化ニッケル(2)50グラムを入れて一時間反応し、濾過洗浄乾燥し、ほぼ実施例1と同様な物が得られた、(サンプル2)。

#### 【0019】

【実施例3】実施例1のニッケル無電解メッキ液(3)の代わりに、次の組成の水溶液を用意した。

水	500ミリリットル
塩化ニッケル6水和物	7.5グラム
水酸化ナトリウム	15グラム
エチレンジアミン	25グラム
ふっかナトリウム	1.25グラム
ほう水酸化ナトリウム	0.5グラム

温度を90℃に保ちつつ、実施例1と同様の方法で、活性化処理した粒状水酸化ニッケル(2)50グラムを入れて一時間反応し、濾過洗浄乾燥し、ほぼ実施例1と同様な物が得られた、(サンプル3)。

#### 【0020】

【実施例4】実施例1の無電解ニッケルメッキ液(3)の代わりに、次の組成の水溶液を用意した。

水	500ミリリットル
塩化コバルト6水和物	7.5グラム
クエン酸ナトリウム	17.5グラム
塩化アンモン	25グラム

アンモニアでpHを9~10に調整し、80℃に保ちその中に実施例1と同様にして用意した、活性化処理された粒状水酸化ニッケル(2)50グラムを加えて、攪拌しつつ次亜リン酸ナトリウム10グラムを100ミリリットルに溶解した水溶液を、徐々に加えて後、1時間反応

させた。その後、吸引濾過洗浄乾燥した。得られた粒状水酸化ニッケルは、黒色をしていた。走査顕微鏡およびEPMA分析の結果、水酸化ニッケル粒子の表面には、主としてコバルト金属よりなる微粒子が、均一に付着している様子が観察された、(サンプル4)。

#### 【0021】

【実施例5】実施例1の無電解ニッケルメッキ液(3)の代わりに、次の組成の水溶液を用意した。

水	500ミリリットル
塩化コバルト6水和物	5グラム
塩化ニッケル6水和物	5グラム
ロッセル塩	20グラム
塩化アンモニウム	20グラム

水溶液を90℃に保ち、その中に実施例1と同様にして用意した、活性化処理された4.5%の亜鉛化合物を含む粒状水酸化ニッケル50グラムを加えて、攪拌しつつ次亜リン酸ナトリウム10グラムを125ミリリットルに溶解した水溶液を、徐々に加えて後、1時間攪拌反応させた後、濾過洗浄乾燥させた。得られた水酸化ニッケルは、黒色であり、走査電子顕微鏡で観察した結果、表面には均一に微粒子が付着しており、EPMAで分析した結果では、これらの微粒子は、ニッケルとコバルトの混合物であった、(サンプル5)。

#### 【0022】

【実施例6】実施例1の無電解ニッケルメッキ液(3)の代わりに、次の組成の水溶液を用意した。

水	1リットル
硫酸銅5水和物	10グラム
ロッセル塩	25グラム
水酸化ナトリウム	6グラム

この中に、約38%のホルマリン液10ミリリットルを攪拌溶解し、30℃に保持し、その液に実施例1と同様にして用意した、活性化処理された粒状水酸化ニッケル(2)50グラムを加えて、攪拌しつつ1時間反応させた後、吸引濾過、洗浄して後、60℃の乾燥機中で十分乾燥した。得られた粒状水酸化ニッケルは、黒褐色をしていた。走査顕微鏡およびEPMA分析の結果、水酸化ニッケル粒子の表面には、銅の微粉末が均一に付着している様子が観察された、(サンプル6)。

#### 【0023】

【実施例7】実施例1の無電解ニッケルメッキ液(3)の代わりに、次の組成の水溶液を用意した。

水	200ミリリットル
塩化パラジウム	0.4グラム
塩酸(35%)	2ミリリットル

攪拌溶解させた後、実施例1と同様にして用意した、活性化処理された粒状水酸化ニッケル(2)50グラムを加え、攪拌しつつ次亜リン酸ナトリウムの1%溶液200ミリリットルを加え、30℃で1時間反応させた。吸引濾過、洗浄、乾燥後得られた粒状水酸化ニッケルは、黒

色をしていた。EPMA分析の結果では、表面にパラジウムの付着を検知できたが、走査電子顕微鏡では判別できなかった、(サンプル7)。

#### 【0024】

【実施例8】実施例1の無電解ニッケルメッキ液(3)の代わりに、次の組成の水溶液を用意した。

水	250ミリリットル
次亜リン酸ナトリウム	2.5グラム

攪拌溶解した水溶液を50℃に加温し、実施例1と同様にして用意した、活性化処理された粒状水酸化ニッケル(2)50グラムを加えて攪拌し、2時間反応させる。粒状水酸化ニッケル粒子の表面の色は、次第に黒変してくる。反応後吸引濾過、洗浄、乾燥した後、EPMA分析し、ニッケルの析出を確認した、(サンプル8)。

#### 【0025】

【実施例9】実施例1の無電解ニッケルメッキ液(3)の代わりに、次の組成の水溶液を用意した。

水	500ミリリットル
硝酸銀	5グラム

アンモニア水(28%) 15ミリリットル  
溶解し、粒状水酸化ニッケル50グラムを加えて攪拌しておき、その中にホルマリン(約38%)5ミリリットルを水100ミリリットルに溶解した溶液10ミリリットルを徐々に加えて、常温で30分反応させた。粒状水酸化ニッケル粒子の表面の色は、次第に灰色に変化した。反応後吸引濾過、洗浄、乾燥した後、表面を走査電子顕微鏡およびEPMAで観察した結果では、他の金属を析出させた時よりかなり0.5~1ミクロンの銀粒子の析出がみられた、(サンプル9)。

【0026】代表的サンプルを用いて、評価試験を行った。

#### 1. 導電性評価

比較のためのサンプル無処理粒状水酸化ニッケル、代表として選んだサンプル1, 6, 7, 9の粒状水酸化ニッケル各々5グラムに、所定量のニッケル粉およびテフロン60%の水性エマルジョン0.1グラムを加え、乳鉢中で十分混練した後、乾燥し、粉碎して後、15ミリメートル径の金型に入れて、1500kg/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮しペレットとした。このペレットの両側にリード線付きの17ミリメートル径の銅板を、図4のように両側より圧力を掛けて圧着し、両リード線間の抵抗を測定した。両側より圧力をかけて、抵抗が一定になった所で抵抗Rを測定し、ペレットの厚みLをマイクロメーターで測定し、下記の式で比抵抗ρを計算で求め、表1の結果を得た。

#### 【0027】

$$\rho = (R \times 1.52 \times 3.14) / (L \times 4)$$

#### 【0028】

#### 【表1】

表1 比抵抗

配合例	水酸化ニッケル	ニッケル粉 (g)	$\rho$ ( $\Omega$ cm)
1	無処理品	0.25	4615
2	無処理品	0.5	54.7
3	無処理品	1.0	5.3
4	サンプル1	0.25	62.3
5	サンプル1	0.5	0.5
6	サンプル6	0	3.5
7	サンプル7	0.5	25.2
8	サンプル9	0	3.2

サンプル1においては、無処理品に比べて約50%のニッケル粉添加で、同等の導電性を得ることが出来、またサンプル6、9においては、ニッケル粉の添加なしで、十分な高導電率がえられた。サンプル7は粒状ニッケル表面に触媒性を付与する目的で、極く少量の白金族金属を付着させたものであり、導電性自体の向上は大きくない。

#### 【0029】2. 電池評価

水酸化ニッケルとニッケル粉の配合を表2のようにし、

表2 配合

電池	水酸化ニッケル (g)	ニッケル粉 (g)
試作品1	無処理粒状水酸化ニッケル 17	2
試作品2	サンプル1 19	1
試作品3	サンプル7 17	2
試作品4	サンプル9 20	0

このペースト式ニッケル極の正極と水素吸蔵合金を用いて製作した負極とを、ナイロン製セパレーターと共に捲回して電池缶にいれ、AAサイズの電池を作り、充放電特性を測定した結果を、図5、図6に示す。また、各試

表3 繰り返し充放電後の正極利用率 (%)

電池	初回	200回	400回
試作品1	95.2	90.2	87.2
試作品2	96.0	95.5	95.2
試作品3	95.3	91.1	88.1
試作品4	95.1	94.8	94.5

放電容量の測定から、0.2CmAおよび3CmAのいずれにおいても、試作品2および試作品4の放電容量は、試作品1に比べて8~14%の増加が見られる。また、放電中の電圧は、0.2および3CmA各々について、試作品2、3、4が試作品1に比べて高い値を示しており、正極活物質の反応が、促進されていることがわ

各配合品100重量部に対して、テフロン60%水性エマルジョン2重量部に、水30重量部を加えて混練し、ペースト状に調整後、このペーストを平均孔径200 $\mu$ m、気孔率95%の厚み1.6mmのスポンジ状ニッケル多孔板に充填、乾燥し、0.56mm厚に圧縮して、更に乾燥した後、リードを熔接して正極とした。

【0030】

【表2】

作品について、繰り返し充放電後の放電時の正極活物質の利用率を計算した結果を、表3に示す。

【0031】

【表3】

かる。特に、試作品3は高い値を示しており、表面が触媒により活性化されていることがわかる。

【0032】

【発明の効果】本発明は、アルカリ電池の正極の活物質に使用する粒状水酸化ニッケルの表面にアルカリ性水溶液中で安定な金属または/および一部酸化された金属を

被覆することにより、粒状水酸化ニッケル自身に導電性を付与し、他の導電性付与のために加える導電性添加物の使用量を減らすことができた、表面を均一に反応させて充放電特性および利用率をあげることを可能にするものである。更に、表面に反応を促進する触媒効果のある金属または／および一部酸化された金属を被覆することにより、電池の活性を高めて、高負荷充放電性を高めることができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】粒状水酸化ニッケルおよび導電性粉末等が、多孔質導電性基板の間に充填された従来の正極の部分断面の説明図である。

【図2】部分的に金属被覆された粒状水酸化ニッケルおよび従来の正極におけるよりも少ない量の導電性粉末等が、多孔質導電性基板の間に充填された正極の部分断面の説明図である。

【図3】ほぼ全面的に金属被覆された粒状水酸化ニッケルが、導電性粉末等の添加なしで、多孔質導電性基板の

間に充填された正極の部分断面の説明図である。

【図4】サンプルペレットの抵抗測定装置の説明図である。

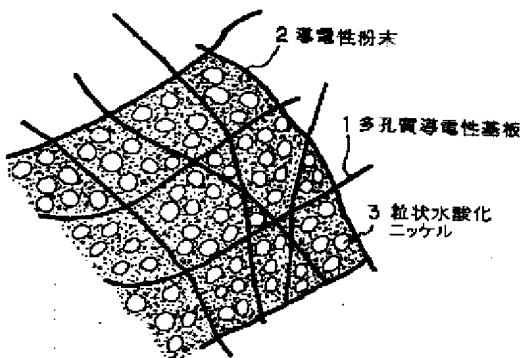
【図5】ペースト式ニッケル極の正極と水素吸蔵合金を用いて製作した負極とを、ナイロン製セパレーターと共に捲回して電池缶に入れ、AAサイズの電池を作り、放電特性を測定した結果である。

【図6】図5で用いた電池の充電特性を測定した結果である。

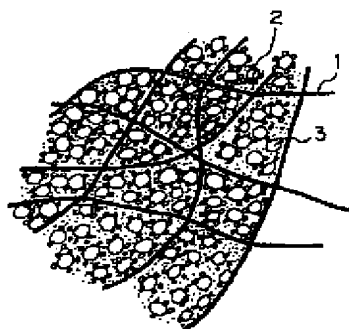
【符号の説明】

- 1：多孔質導電性基板
- 2：導電性粉末
- 3：粒状水酸化ニッケル
- 4：サンプルペレット
- 5：銅板
- 6：絶縁板
- 7：抵抗測定器

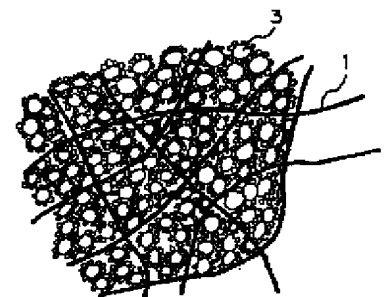
【図1】



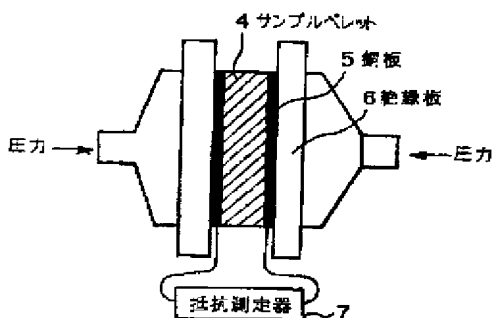
【図2】



【図3】

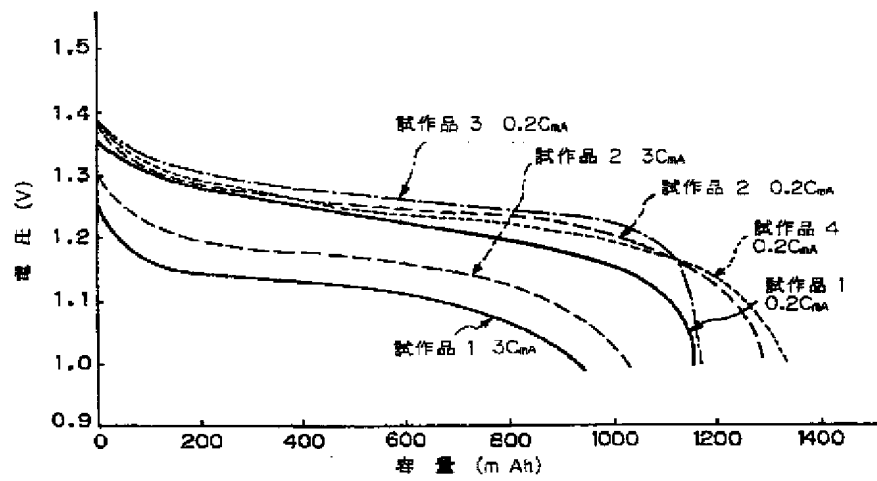


【図4】

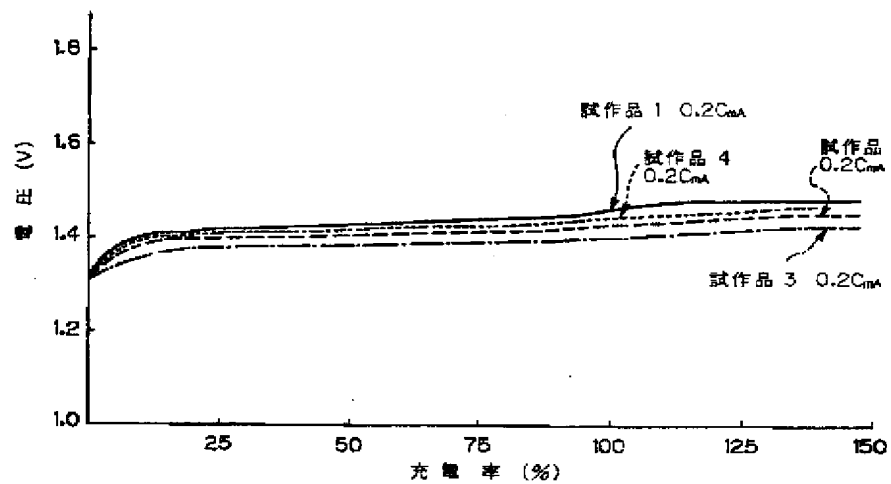




【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C 23 C 18/36

識別記号 片内整理番号

F I  
C 23 C 18/36

技術表示箇所